

人

05419310 **Image available**
PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION, METHOD FOR GENERATING
RADICAL,
PHOTOSENSITIVE MATERIAL FOR PRODUCING PLANOGRAPHIC PRINTING P
LATE, AND
PRODUCTION OF PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE USING THE SAME

4.

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photopolymerizable composition having satisfactory preservability, capable of writing with IR and capable of forming an image having satisfactory resolution and sensitivity, to provide a method for generating radicals with IR highly sensitively, to obtain a photosensitive material having high photosensitivity in a near IR region as the oscillation wavelength region of semiconductor laser and excellent in shelf stability and to produce a planographic printing plate using the photosensitive material.

SOLUTION: This photopolymerizable composition contains a polymerizable compound, at least one of onium salts represented by general formulae I-IV, a photothermic conversion element and a radical generating agent on a substrate. In the formulae I-IV, each of R(sub 1)-R(sub 4) and R(sub 10)-R(sub 13) is alkyl, aryl or aralkyl, R(sub 1)-R(sub 4) may bond to one another to form a ring, R(sub 10)-R(sub 13) may bond to one another

r to form
a ring, each of R(sub 5)-R(sub 7) is alkyl or aryl, R(sub 5)-R(s
ub 7) may
bond to one another to form a ring, each of R(sub 8) and R(sub 9
) is aryl
and X(sup -) is a counter anion.

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/029		G 0 3 F 7/029	
B 4 1 C	1/00		B 4 1 C 1/00	
G 0 3 F	7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3
	7/004	5 0 1	7/004	5 0 1
	7/027	5 0 2	7/027	5 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 21 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-180086

(22) 出願日 平成7年(1995)7月17日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 中山 憲卓

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
社内

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物、ラジカル発生方法、平版印刷版作成感光材料及びそれを用いた平版印刷版の

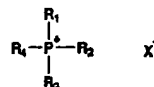
(57) 【要約】 作成方法

【目的】 赤外光で書込ができ、解像度、感度の良好な画像を形成でき、保存性の良好な光重合性組成物、赤外光により高感度にラジカルを発生するラジカル発生方法、半導体レーザーの発振波長域である近赤外線領域に高い感光性を有し、かつ保存安定性に優れた平版印刷版作成感光材料及びそれを用いた平版印刷版の作成方法を提供する。

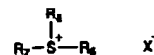
【構成】 支持体上に、重合性化合物、下記一般式 (I)、(II)、(III) 又は (IV) で表されるオニウム塩の少なくとも一つ、光熱変換素子及びラジカル発生剤を含有する光重合性組成物。

【化1】

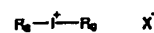
一般式(I)



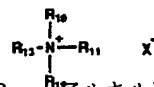
一般式(II)



一般式(III)



一般式(IV)



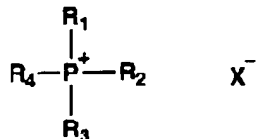
$R_1 \sim R_4$ 、 $R_{10} \sim R_{13}$ ：アルキル基、アリール基、アラ
ルキル基、 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_{10} \sim R_{13}$ が各々、互いに結合
して環を形成しても可。 R_5 、 R_6 、 R_7 ：アルキル基、
アリール基、 $R_5 \sim R_7$ が互いに結合して環を形成しても
可。 R_8 、 R_9 ：アリール基、 X^- ：対アニオン。

【特許請求の範囲】

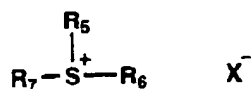
【請求項1】 支持体上に、重合性化合物、下記一般式(I)、(II)、(III)又は(IV)で表されるオニウム塩の少なくとも一つ、光熱変換素子及びラジカル発生剤を含有する光重合性組成物。

【化1】

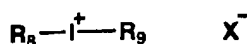
一般式(I)



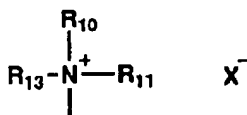
一般式(II)



一般式(III)



一般式(IV)



〔式中、 $R_1 \sim R_4$ 及び $R_{10} \sim R_{13}$ は各々、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 $R_1 \sim R_4$ 及び $R_{10} \sim R_{13}$ が各々、互いに結合して環を形成してもよい。 R_5 、 R_6 及び R_7 は各々、アルキル基又はアリール基を表し、 $R_5 \sim R_7$ が互いに結合して環を形成してもよい。 R_8 及び R_9 は各々、アリール基を表し、 X^- は対アニオンを表す。〕

【請求項2】 ラジカル発生剤がビスイミダゾール誘導体であることを特徴とする請求項1記載の光重合性組成物。

【請求項3】 前記オニウム塩の X^- で表される対アニオンがハロゲンイオンであることを特徴とする請求項1記載の光重合性組成物。

【請求項4】 ハロゲンイオンが塩素イオン又は臭素イオンであることを特徴とする請求項3記載の画像形成材料。

【請求項5】 請求項2に記載の光重合性組成物を赤外光で露光することを特徴とするラジカル発生方法。

【請求項6】 親水性支持体上に、少なくとも感光層及び保護層をこの順に設けて成る平版印刷版作成用感光材料において、前記感光層がエチレン性不飽和結合を少なくとも一つ有する化合物、バインダー成分、前記一般式

(I)、(II)、(III)又は(IV)で表されるオニウム塩の少なくとも一つ、光熱変換素子及びラジカル発生剤を含有することを特徴とする平版印刷版作成用感光材料。

【請求項7】 請求項6に記載の平版印刷版作成用感光材料を用いる平版印刷版の作成方法において、前記感光材料の感光層に半導体レーザーで像様に走査露光を行った後、保護層及び感光層の未露光部を溶出除去することを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なラジカル発生剤を用いた光重合性組成物及びラジカル発生方法に関し、更に詳しくは、オニウム塩（ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩）、光熱変換素子及びラジカル発生剤を利用した光重合性組成物、ラジカル発生方法、平版印刷版作成用感光材料及びそれを用いた平版印刷版の作成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】重合性化合物、光重合開始剤、着色剤及び必要に応じて有機高分子バインダーから成る光重合性組成物を用いる画像形成媒体は、カラープルーフ等の着色画像の作成用として、例えば特開昭61-188537号、同61-286858号に開示されている。これらは一般に、感光性層を画像様に露光した後、未露光部を液体で溶出して露光部より成る画像を形成するものであり、光重合開始剤は色素と組み合わせることにより紫外から可視の分光感度を有する。

【0003】又、特開平3-111402号、同4-146905号、同4-362935号には、近赤外染料と硼素塩の組合せによる光重合開始剤が知られている。これらの組合せでは、感度は高いものの感度の経時変動が大きく、保存安定性に問題がある。

【0004】更に、特公昭43-19161号には、ビスイミダゾールに紫外線を照射してラジカルを発生させ、ロイコ色素を発色させた後、可視光線により画像を定着させる方式が開示されている。この方法に示されたように、ビスイミダゾールは一般に紫外線により開裂してラジカルを発生することが知られているが、単に赤外色素と組み合わせただけではラジカルを発生しない。

【0005】別の形態として、オニウム塩の光又は熱分解によるラジカルを用いて画像を得ようとする方法も報告されている。例えばBull. Chem. Soc. Japan（ブルティン・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン）43, 567（1970）には、オニウム塩の熱分解で生成するラジカルを用いてモノマーを重合することにより画像を得る方法が開示されているが、光熱変換材料（本発明で言う光熱変換素子）と組み合わせる用いた記載はない。

【0006】又、光重合系を利用した感光性平版印刷版

材料、及びそれを利用する平版印刷版の作成方法は多数知られている。

【0007】従来、これらの平版印刷版形成方法に利用される光重合性組成物の光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、チオキサントン、キノン、チオアクリドン等の芳香族ケトン類、ベンゾイン、ベンジル、ベンジルケタール等が用いられている。これらの光重合開始剤は、その感光波長が紫外線領域にあるため、マスク材料を密着し、水銀灯などの紫外光源で露光した後、未露光部を溶出現像するものである。

【0008】近年、画像処理、光源、画像形成技術の進歩に伴い、従来よりも長波の光に感度を有する感光材料が要望されている。1例を挙げると、通信回線により伝送される画像信号、電子製版システムや画像処理システムからの出力信号で、光源を変調し、感光材料に直接走査露光をして、印刷版を形成する所謂ダイレクト製版システムである。この時の光源としてはレーザーが適している。特に、小型で低コストの、半導体レーザーの走査露光を用い、高解像度で印刷版を直接形成できる感光性平版印刷版材料の開発が望まれていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術の問題点を改良すべく為されたものである。即ち、本発明の第1の目的は、赤外光で書込ができ、解像度、感度の良好な画像を形成できる光重合性組成物を提供することにある。第2の目的は、保存性の良好な光重合性組成物の提供にある。第3の目的は、赤外光により高感度にラジカルを発生するラジカル発生方法の提供にある。第4の目的は、半導体レーザーの発振波長域である近赤外線領域に高い感光性を有し、かつ保存安定性に優れた平版印刷版作成感光材料及びそれを用いた平版印刷版の作成方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、光熱変換素子、オニウム塩及びラジカル発生剤の組合せにより、高感度でラジカル発生が可能であるという予期せざる結果を見出し本発明を完成するに至った。

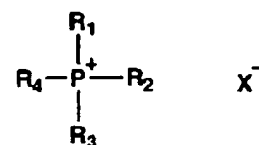
【0011】即ち、本発明の上記目的は下記の構成によって達成される。

【0012】(1)支持体上に、重合性化合物、下記一般式(I)、(II)、(III)又は(IV)で表されるオニウム塩の少なくとも一つ、光熱変換素子及びラジカル発生剤を含有する光重合性組成物。

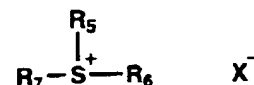
【0013】

【化2】

一般式(I)



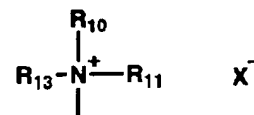
一般式(II)



一般式(III)



一般式(IV)



【0014】式中、 $R_1 \sim R_4$ 及び $R_{10} \sim R_{13}$ は各々、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 $R_1 \sim R_4$ 及び $R_{10} \sim R_{13}$ が各々、互いに結合して環を形成してもよい。 R_5 、 R_6 及び R_7 は各々、アルキル基又はアリール基を表し、 $R_5 \sim R_7$ が互いに結合して環を形成してもよい。 R_8 及び R_9 は各々、アリール基を表し、 X^- は対アニオンを表す。

【0015】(2)ラジカル発生剤がビスイミダゾール誘導体である(1)に記載の光重合性組成物。

【0016】(3)前記オニウム塩の X^- で表される対アニオンがハロゲンイオンである(1)に記載の光重合性組成物。

【0017】(4)ハロゲンイオンが塩素イオン又は臭素イオンである(3)に記載の画像形成材料。

【0018】(5)(2)に記載の光重合性組成物を赤外光で露光するラジカル発生方法。

【0019】(6)親水性支持体上に、少なくとも感光層及び保護層をこの順に設けて成る平版印刷版作成感光材料において、前記感光層がエチレン性不飽和結合を少なくとも一つ有する化合物、バインダー成分、前記一般式(I)、(II)、(III)又は(IV)で表されるオニウム塩の少なくとも一つ、光熱変換素子及びラジカル発生剤を含有する平版印刷版作成感光材料。

【0020】(7)(6)に記載の平版印刷版作成感光材料を用いる平版印刷版の作成方法において、前記感光材料の感光層に半導体レーザーで像様に走査露光を行った後、保護層及び感光層の未露光部を溶出除去する平版印刷版の作成方法。

【0021】以下、本発明をより具体的に説明する。

【0022】まず、一般式(I)で表されるホスホニウム塩化合物(以下、本発明のホスホニウム塩と記す)について詳述する。

【0023】 $R_1 \sim R_4$ で表される置換基の具体例としては以下の如くである。

【0024】アルキル基としては直鎖、分岐アルキル基が含まれ、例えばメチル、エチル、ブチル、*i*-ブチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル基等が挙げられる。発色濃度の点から炭素数1~10のアルキル基が好ましく、特にブチル基が好ましい。これらのアルキル基は互いに結合して環を形成してもよく、シクロアルキル基としては5~7員環のもの(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル基等)が好ましい。

【0025】アリール基としてはフェニル、ナフチル基等が挙げられ、アラルキル基としてはベンジル、フェネチル基等が挙げられる。

【0026】これらの基は更に置換されていてもよく、置換基としてハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アミノ基(アルキル置換アミノ基を含む)、アルコキシ基、カルバモイル基、 $-COOR$ 基、 $-OCOR$ 基(R はアルキル基、アリール基等の有機基)が挙げられる。

【0027】 X^- で表される対アニオンとしては、1価のアニオンであれば特に制約されないが、好ましくはハロゲンイオンであり、更に塩素及び臭素アニオンが発色濃度の点で望ましい。対アニオンの具体例としては、ブロマイド、クロライド、アイオダイド、フルオリド、パークロレート、ベンゾエート、チオシアナート、アセテート、トリフルオロアセテート、ヘキサフルオロホスフェート、ナイトレート、サリシネート等が挙げられる。

【0028】次に、一般式(II)で表されるスルホニウム塩化合物(以下、本発明のスルホニウム塩と記す)について詳述する。

【0029】 $R_5 \sim R_7$ で表される置換基の具体例としては以下の如くである。

【0030】アルキル基としては直鎖、分岐アルキル基が含まれ、メチル、エチル、ブチル、*i*-ブチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル基等が挙げられる。発色濃度の点から炭素数1~10のアルキル基が好ましく、特にブチル基が好ましい。これらのアルキル基は互いに結合して環を形成してもよく、シクロアルキル基としては5~7員環のもの(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル基等)が好ましい。

【0031】アリール基としてはフェニル、ナフチル等が挙げられる。

【0032】 $R_5 \sim R_7$ が互いに結合して S^+ と共に形成する環としては、ベンゾチアチオピリリウム環などが挙げられる。

【0033】これらの基は更に置換されていてもよく、置換基としては、前記一般式(I)で述べた基と同様の基が挙げられる。

【0034】 X^- で表される対アニオンは、一般式(I)の X^- と同義である。

【0035】更に、一般式(III)で表されるヨードニウム塩化合物(以下、本発明のヨードニウム塩と記す)について詳述する。

【0036】 R_8 及び R_9 で表されるアリール基としてはフェニル、ナフチル基等が挙げられるが、これらの基は更に置換されていてもよく、置換基としては、前記一般式(I)で述べた基と同様の基が挙げられる。

【0037】 X^- で表される対アニオンは、一般式(I)の X^- と同義である。

【0038】次に、一般式(IV)で表されるアンモニウム塩化合物(以下、本発明のアンモニウム塩と記す)について詳述する。

【0039】 $R_{10} \sim R_{13}$ で表される置換基の具体例としては以下の如くである。

【0040】アルキル基としては直鎖、分岐アルキル基が含まれ、例えばメチル、エチル、ブチル、*i*-ブチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル等が挙げられる。発色濃度の点から炭素数1~10のアルキル基が好ましく、特にブチル基が好ましい。これらのアルキル基は互いに結合して環を形成してもよく、シクロアルキル基としては5~7員環のもの(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル基等)が好ましい。

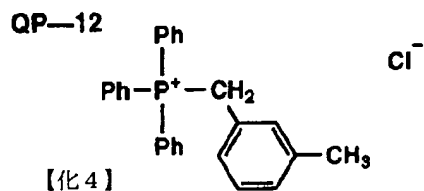
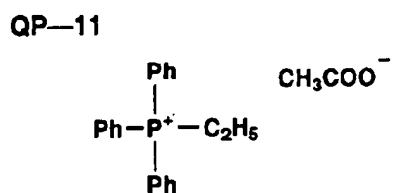
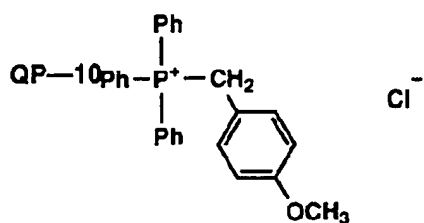
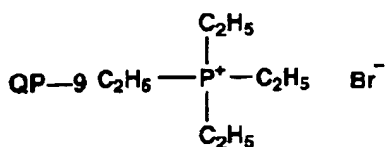
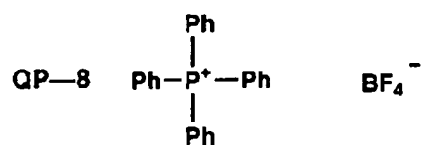
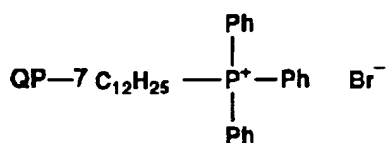
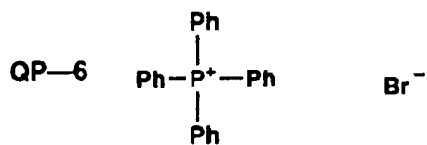
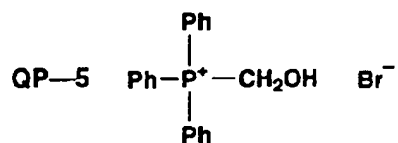
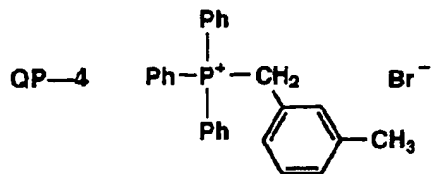
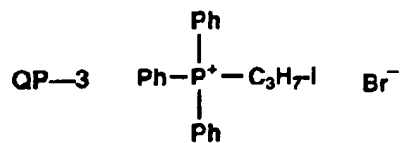
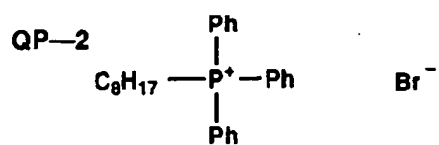
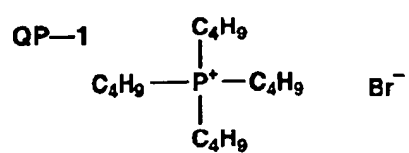
【0041】アリール基としてはフェニル、ナフチル基等が挙げられ、アラルキル基としてはベンジル、フェネチル基等が挙げられる。

【0042】これらの基は更に置換されていてもよく、置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アミノ基(アルキル置換アミノ基を含む)、アルコキシ基、カルバモイル基、 $-COOR$ 基、 $-OCOR$ (R はアルキル基、アリール基等の有機基)が挙げられる。

【0043】以下に、本発明のオニウム塩の代表的具体例を挙げるが、これらに限定されない。

【0044】

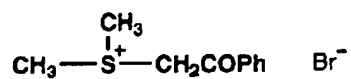
【化3】



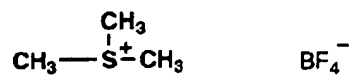
[0045]

【化4】

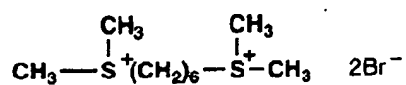
QS—1



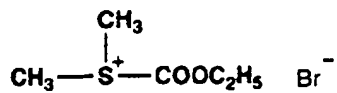
QS—2



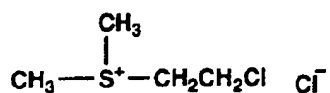
QS—3



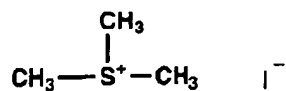
QS—4



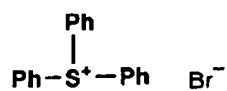
QS—5



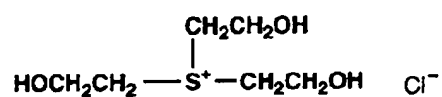
QS—6



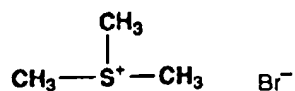
QS—7



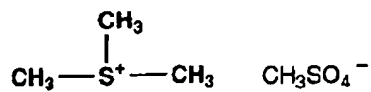
QS—8



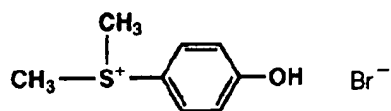
QS—9



QS—10

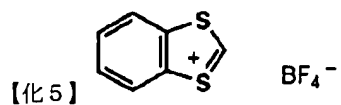


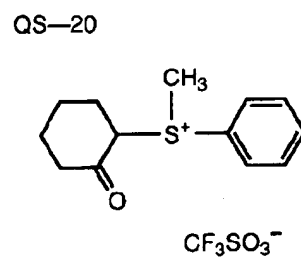
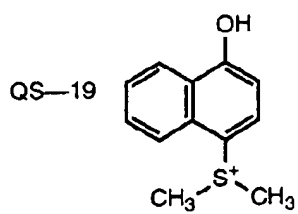
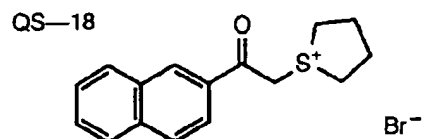
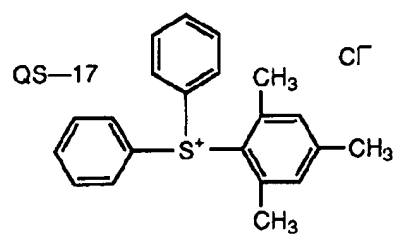
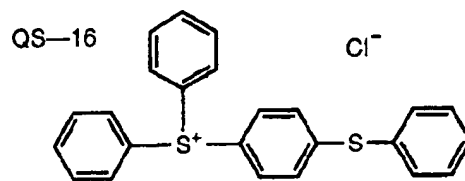
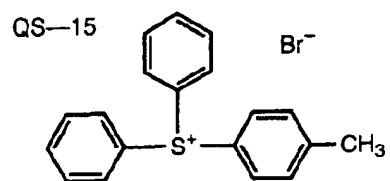
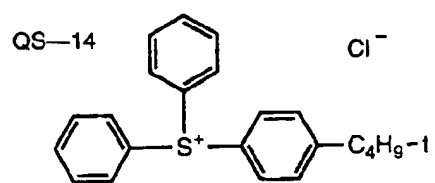
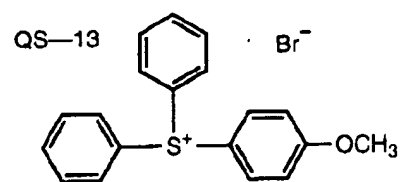
QS—11



[0046]

QS—12

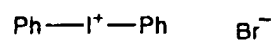




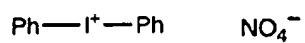
【0047】

【化6】

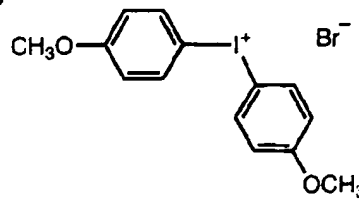
QI-1



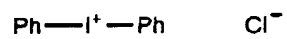
QII-2



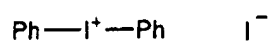
QI-3



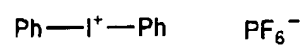
QI-4



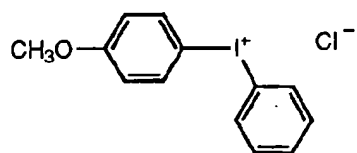
QI-5



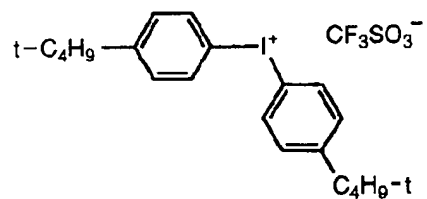
QI-6



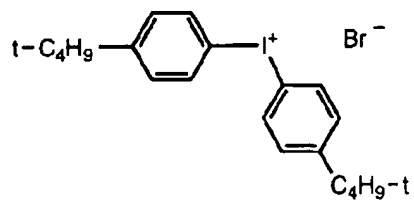
QI-7



QI-8

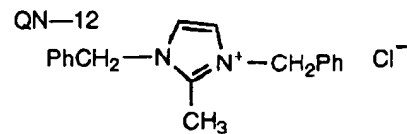
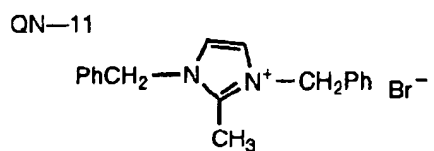
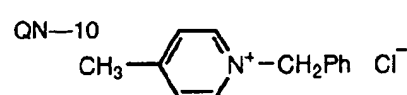
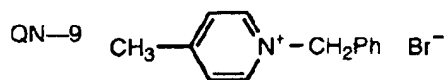
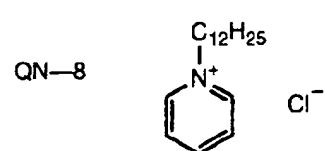
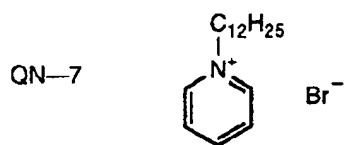
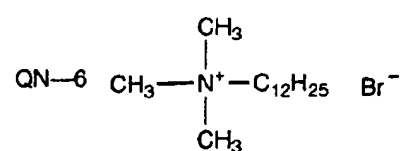
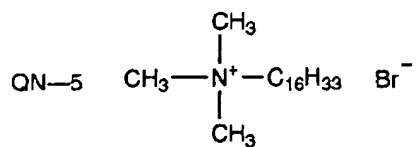
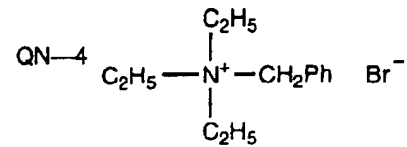
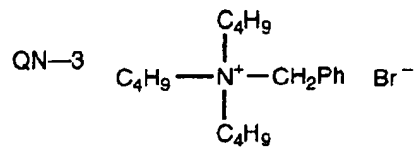
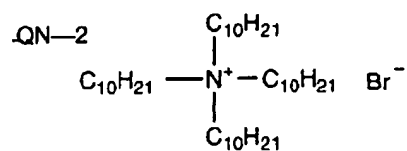
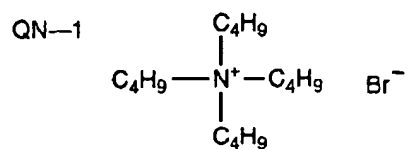


QI-9



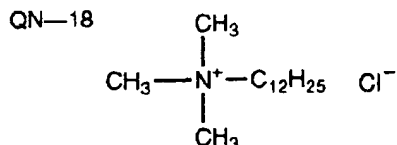
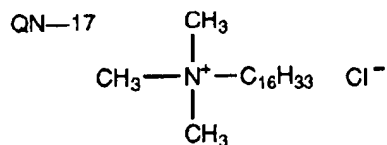
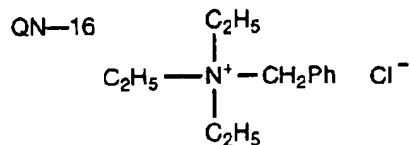
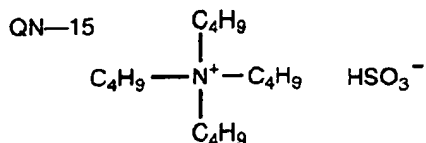
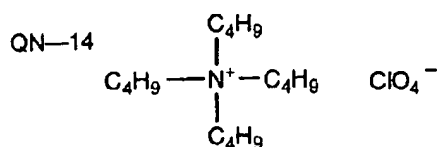
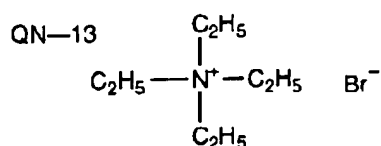
[0048]

[化7]



【0049】

【化8】



【0050】本発明のオニウム塩の添加量は、オニウム塩の種類及び使用形態により異なるが、画像形成材料1 m²当たり0.2～5 gが好ましい。

【0051】次に、光熱変換素子について詳述する。

【0052】本発明に用いる光熱変換素子は、光を吸収し効率良く熱に変換する物質であればよく、半導体レーザーを光源として使用する場合には、近赤外に吸収を持つものが好ましい。例えば、カーボンブラックや磁性粉や黒色染料を初め、赤外染料として、各種シアニン色素、アントラキノン系、インドアニリン金属錯体系、アズレニウム系、クロコニウム系、スクアリリウム系、ジチオール金属錯体系、キレート系、ナフトロシアニン金属錯体系、分子間CT系色素等を用いることができる。これらの色素は勿論、公知の方法によって合成することができるが、下記のような市販品を用いることもでき

る。構造式中のPh はフェニル基を示す。

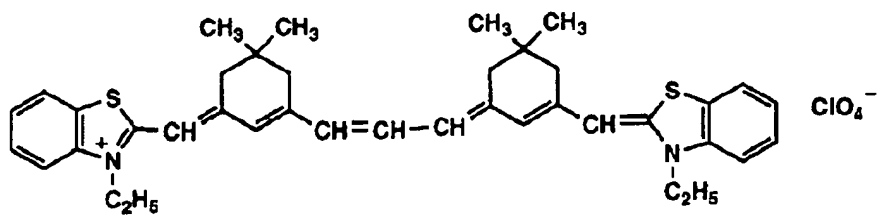
【0053】日本化薬：IR750（アントラキノン系）；IR002，IR003（アルミニウム系）；IR820（ポリメチン系）；IRG022，IRG033（ジインモニウム系）；CY-2，CY-4，CY-9，CY-20、三井東圧；KIR103，SIR103（フタロシアニン系）；KIR101，SIR114（アントラキノン系）；PA1001，PA1005，PA1006，SIR128（金属錯体系）、大日本インキ化学；Fastogen blue8120、みどり化学；MIR-101，1011，1021。

【0054】以下に好ましく用いられる光熱変換素子の代表的化合物例を挙げる。

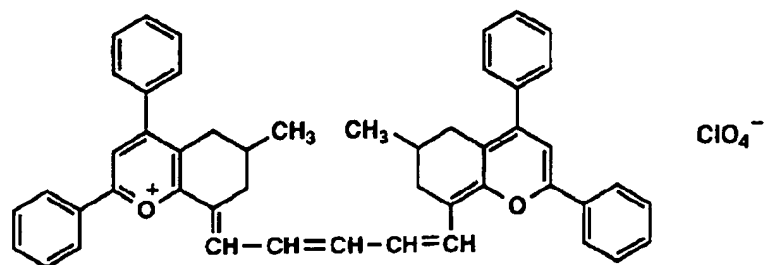
【0055】

【化9】

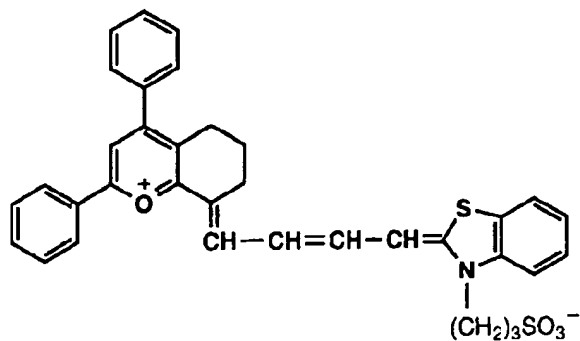
IR—1



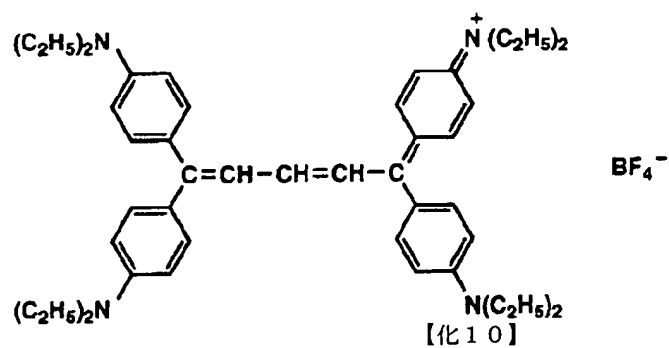
IR—2



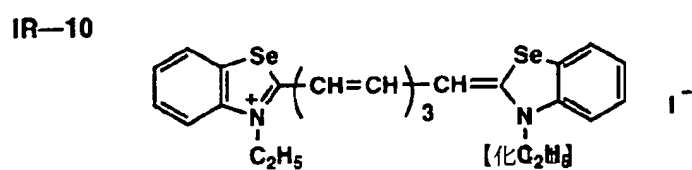
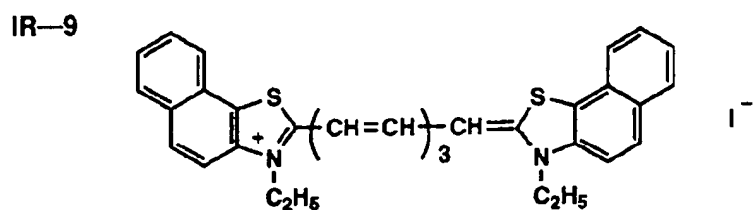
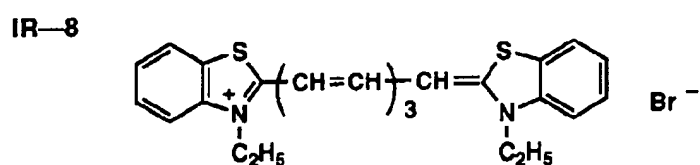
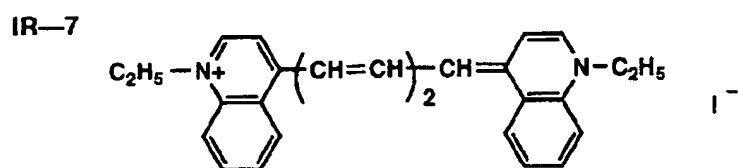
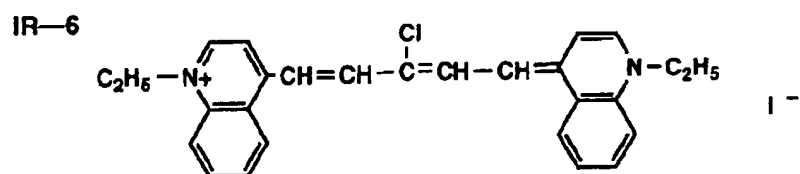
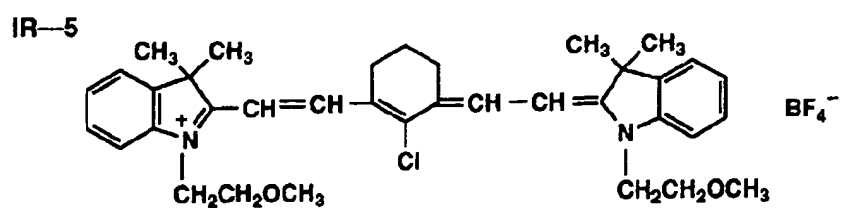
IR—3



IR—4

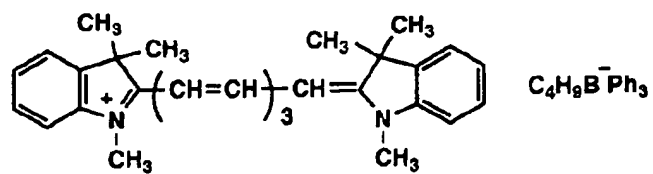


【 0 0 5 6 】

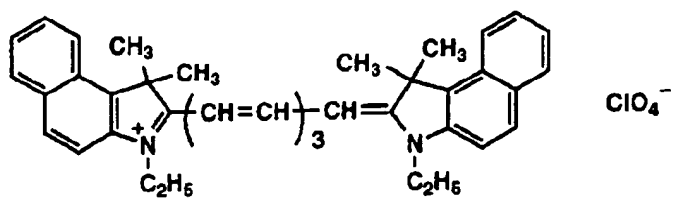


【0057】

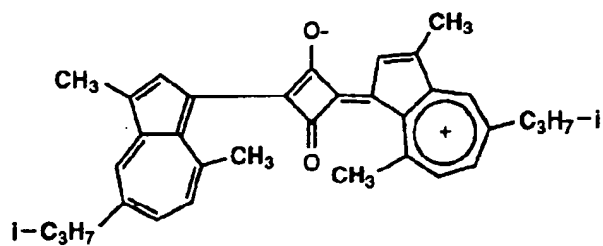
IR-11



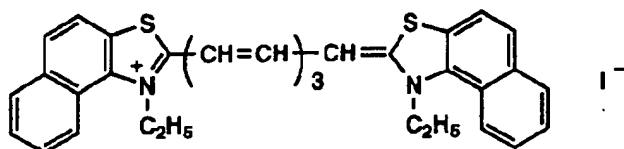
IR-12



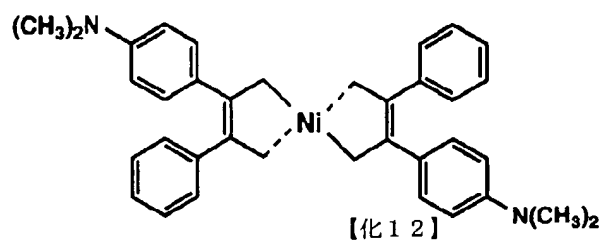
IR-13



IR-14

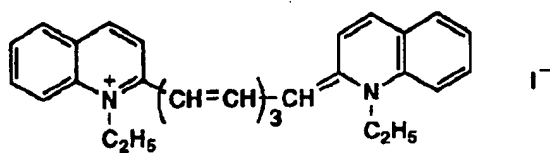


IR-15

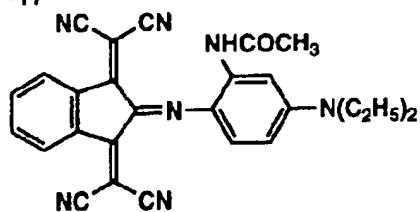


[0058]

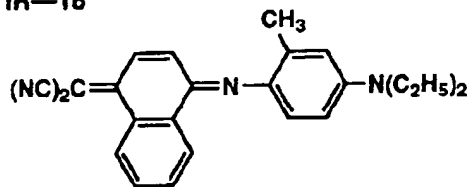
IR-16



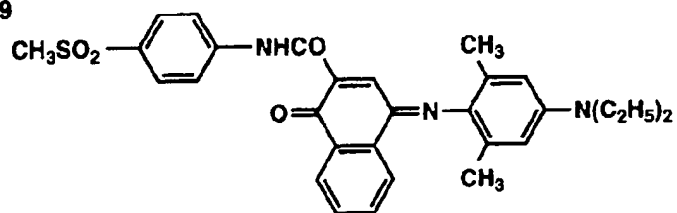
IR-17



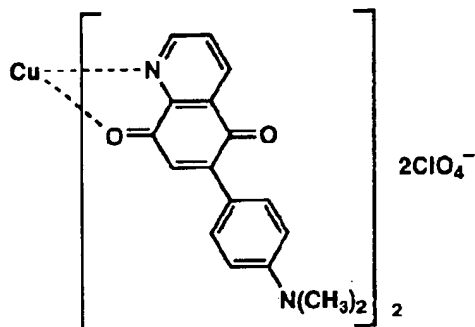
IR-18



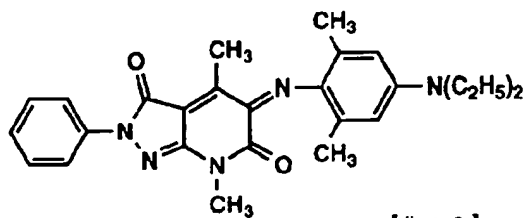
IR-19



IR-20



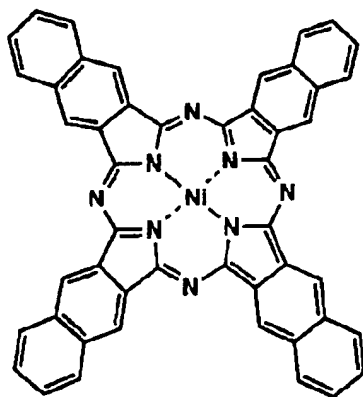
IR-21



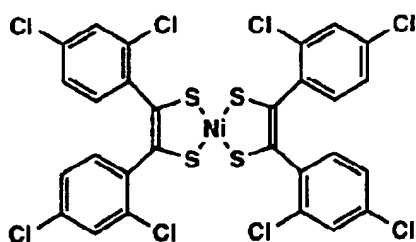
【0059】

【化13】

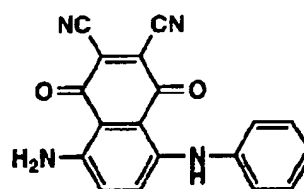
IR-23



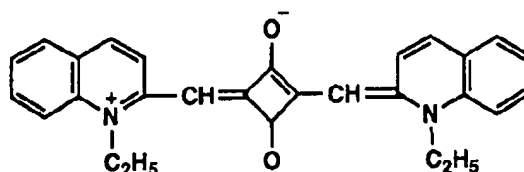
IR-24



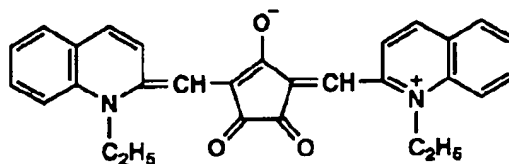
IR-25



IR-26



IR-27



【0060】光熱変換素子の添加量は、通常、固形分組成の2～80重量%、好ましくは20～70重量%であり、ラジカル開始剤と同層に添加することが好ましいが、複数の層で構成される場合には別層に添加してもよい。

【0061】次にラジカル発生剤について説明する。

【0062】本発明の様式に従えば、赤外光によって光熱変換素子から熱が発生し、熱によって本発明の特徴であるオニウム塩とラジカル発生剤の相互作用によりラジカルを発生すると考えている。

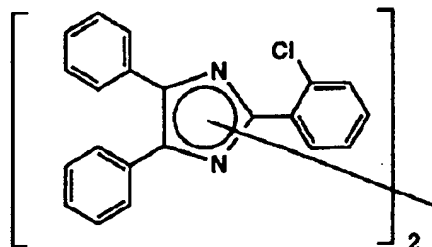
【0063】ラジカル発生剤としては、具体的にハロゲ

ン化合物（ α -ハロアセトフェノン類、トリクロロメチルトリアジン類等）、アゾ化合物、芳香族カルボニル化合物（ベンゾインエステル類、ケタール類、アセトフェノン類、 α -アシルオキシイミノケトン類、アシルホスフィンオキサイド類等）、ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物、過酸化化合物などが挙げられるが、好ましくはビスイミダゾール誘導体である。具体例を以下に示すが、これらに限られるものではない。

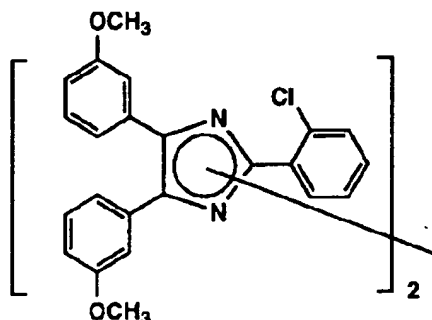
【0064】

【化14】

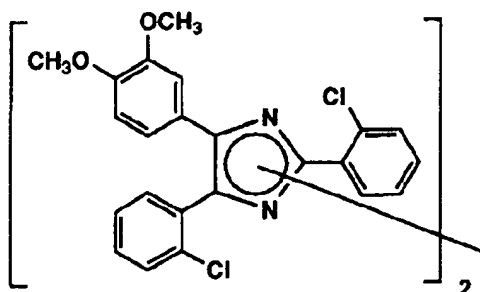
A—1



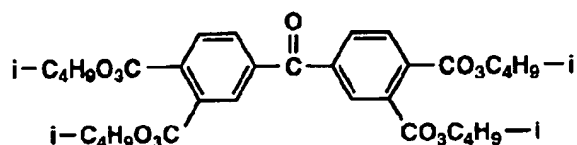
A—2



A—3



A—4



【0065】本発明のラジカル発生剤の添加量は、ラジカル発生剤の種類及び使用形態により異なるが、画像形成材料 1m^2 当たり $0.1\sim 10\text{g}$ が好ましい。

【0066】感光層は、オニウム塩、ラジカル発生剤及び光熱変換素子をバインダーと共に溶剤中に溶解、又は溶媒中に微粒子状に分散させ調製した感光層塗布液を、支持体上に塗布し適宜に乾燥して形成する。感光層の厚さは、乾燥膜厚で $5\sim 100\mu\text{m}$ が好ましい。

【0067】支持体としては、紙、合成紙（例えばポリプロピレンを主成分とする合成紙）、樹脂のフィルム又はシート、更には樹脂を2層以上積層してなるプラスチックフィルム又はシート、あるいは各種高分子材料、金属、セラミックもしくは木材パルプやセルロースパルプ、サルファイトパルプなどで抄造された紙等に、樹脂

層を積層したフィルム又はシートなどを挙げることができる。このような樹脂のフィルム又はシートを構成する樹脂としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート等のポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィン系樹脂、ナイロン、芳香族ポリアミド等のポリアミド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリパラバン酸、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、弗素樹脂、シリ

コーン樹脂などが挙げられる。

【0068】平版印刷版作成用として用いる場合の感光層を設ける支持体としては、アルミニウム、亜鉛、銅、鋼等の金属板、並びにクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄等がメッキ又は蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化処理したプラスチックフィルム等が挙げられる。これらの内、好ましいのは、アルミニウム板である。

【0069】本発明の支持体としては、砂目立て処理、陽極酸化処理及び必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されたアルミニウム板を用いることがより好ましい。

【0070】これらの処理には公知の方法を用いることができる。砂目立て処理の方法としては、例えば機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。機械的方法としては、例えばボール研磨法、ブラシ研磨法、液体ホーニングによる研磨法、パフ研磨法が挙げられる。

【0071】アルミニウム材の組成等に応じて上述の各種方法を単独あるいは組み合わせて用いることができる。好ましいのは、電解エッチングによる方法である。

【0072】電解エッチングは、磷酸、硫酸、塩酸、硝酸等の酸の単独ないし2種以上混合した浴で行われる。砂目立て処理の後、必要に応じてアルカリ又は酸の水溶液によってデスマット処理を行い、中和して水洗する。陽極酸化処理には、電解液として、硫酸、クロム酸、蔞酸、磷酸、マロン酸等を1種又は2種以上含む溶液を用いアルミニウム板を陽極として電解して行われる。形成された陽極酸化皮膜量は $1 \sim 50 \text{ mg/dm}^2$ が適当であり、好ましくは $10 \sim 40 \text{ mg/dm}^2$ である。陽極酸化皮膜量は、例えばアルミニウム板を磷酸クロム酸溶液に浸漬し、酸化皮膜を溶解し、板の皮膜溶解前後の重量変化測定等から求められる。

【0073】封孔処理は、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ナトリウム処理、重クロム酸塩水溶液処理などが具体例として挙げられる。この他に、アルミニウム板支持体に対して、水溶性高分子化合物や弗化ジルコン等の金属塩水溶液による下引処理を施すこともできる。

【0074】支持体の厚さは通常 $3 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $8 \sim 300 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0075】感光層に用いられるバインダー樹脂としては、公知の種々のポリマーを使用することができる。具体的なバインダーの詳細は、米国特許4,072,527号に記載されており、より好ましくは特開昭54-98613号に記載されている如き芳香族性水酸基を有する単量体、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-, m-又はp-ヒドロキシスチレン、o-, m-又はp-ヒドロキシフェニルメタクリレート等と他の単量体との共重合体、米国特許4,123,27

6号中に記載されるようなヒドロキシエチルアクリレート単位又はヒドロキシエチルメタクリレートを含むポリマー、シェラック、ロジン等の天然樹脂、ポリビニルアルコール、米国特許3,751,257号中に記載されるようなポリアミド樹脂、米国特許3,660,097号中に記載されるような線状ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコールのフタレート化樹脂、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから縮合されたエポキシ樹脂、酢酸セルロース、セルロースアセテートフタレート等のセルロース樹脂などが挙げられる。

【0076】バインダー樹脂としては、これら樹脂の中から1種又は2種以上のものを組み合わせて用いることができる。中でも塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリビニルブチラール、スチレン-アクリロニトリル、ポリビニルアセタール、ニトロセルロース、エチルセルロース等の溶剤可溶性ポリマーが好ましい。

【0077】これらのバインダーは、1種又は2種以上を有機溶媒に溶解して用いるだけでなく、ラテックス分散の形で使用してもよい。バインダーの使用量としては、本発明の画像形成材料の目的に応じて、又、単層構成であるか重層構成であるかにより異なるが、支持体 1 m^2 当たり $1.0 \sim 20 \text{ g}$ が好ましい。

【0078】次に重合性化合物について詳述する。

【0079】重合可能な化合物としては公知のモノマーが特に制限なく使用することができる。具体的モノマーとしては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物；ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物；あるいはトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ピロガロールトリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物等を挙げることができる。又、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸又はメタアクリル酸を導入し、光重合性を付与した所謂プレポリマーと呼ばれるものも好適に使用できる。

【0080】この他に、特開昭58-212994号、

同61-6649号、同62-46688号、同62-48589号、同62-173295号、同62-187092号、同63-67189号、特開平1-244891号等に記載の化合物などを挙げることができ、更に「11290の化学商品」化学工業日報社、286~294頁に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック（原料編）」高分子刊行会、11~65頁に記載の化合物なども好適に用いることができる。

【0081】これらの中で、分子内に2個以上のアクリル基又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものが望ましい。又、本発明では、これらのモノマー又はプレポリマーの内、1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0082】エチレン性不飽和基を有する化合物は、感光層中に好ましくは20~80重量%、より好ましくは30~60重量%含有される。

【0083】平版印刷版作成用感光材料（以下、単に感光材料とも称す）は、光熱変換材料を含む感光層の他に、中間層、保護層、下引層等の補助層を有してもよい。

【0084】次に、本発明の感光材料を用いた画像形成方法について説明する。感光材料を画像様に露光すると露光量に応じて光熱変換材料により熱が発生し、この熱によりラジカル発生剤とオニウム塩が相互作用してラジカルが生成する。ラジカル重合により画像形成をする材料に用いた場合には、生成したラジカルにより重合が起こり画像が形成される。感光材料に対する露光には、太陽光、タングステン光、水銀ランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、レーザー光、発光ダイオード、CRT等を用いることができる。上記のラジカル重合により画像形成をする材料としては感光性層に少なくともエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物、及び必要に応じて着色剤を含有している。このようなエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物としては、架橋可能な公知のモノマーが特に制限なく使用することができる。具体的モノマーとしては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレート、メタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物、ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシシバリン酸ネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレート、メタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物、あるいはトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ

アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ピロガロールトリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物等を挙げることができる。又、エチレン性不飽和結合を有する樹脂は、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸又はメタアクリル酸を導入し、光重合性を付与した、所謂プレポリマーと呼ばれるものも好適に使用できる。この他に、特開昭58-212994号、同61-6649号、同62-46688号、同62-48589号、同62-173295号、同62-187092号、同63-67189号、特開平1-244891号等に記載の化合物などを挙げることができ、更に「11290の化学商品」（前出）、286~294頁に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック（原料編）」（前出）、11~65頁に記載の化合物なども本発明においては好適に用いることができる。これらの中で、分子内に2個以上のアクリル又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものが好ましい。又、本発明では、これらのモノマーあるいはプレポリマーのうち1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0085】エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物は、感光性層形成組成物中、通常5重量%以上、より好ましくは15重量%以上にするのが好ましい。

【0086】感光層には必要に応じてバインダー樹脂が用いられる。バインダー樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース系樹脂、オレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリスルホン、ポリカプロラクトン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ゴム系樹脂等が挙げられる。又、樹脂内に不飽和結合を有する樹脂、例えばジアリルフタレート樹脂及びその誘導体、塩素化ポリプロピレンなどは、前述のエチレン性不飽和結合を有する化合物と重合させることが可能なため用途に応じて好適に用いることができる。バインダー樹脂としては前述の樹脂の中から、1種又は2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

【0087】これらのバインダー樹脂は、前記エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物100重量部に対して500重量部以下、より好ましくは200重量部以下の範囲で使用するのが好ましい。

【0088】本発明の1形態として着色剤により着色してもよい。着色剤は、少なくとも350~700nmの波長範囲において任意の点の吸光度（本発明において吸光度とは透過濃度を意味する）が3.0以上になるよう

構成されている。この着色剤は感光層内に含まれる。

【0089】着色剤としては、カーボンブラック、酸化チタン、酸化鉄、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、アントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料や、クリスタルバイオレット、メチレンブルー、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料等の公知の顔料及び／又は染料を上記吸光度を満足するように1種又は2種以上を組み合わせて感光層に含有させる。

【0090】着色剤の添加量としては、感光層又は色材層形成組成物中10～80重量%が好ましく、より好ましくは15～70重量%である。

【0091】感光層又は色材層内へ着色剤を添加せしめるためには、着色剤以外の感光層組成物内に、着色剤をサンドミル、ボールミル、アトライター、超音波分散機、ジェットミル、ホモジナイザー、遊星ミル等公用の装置を用いて分散・混合し、更に必要に応じて塗工液を濾過して使用すればよい。

【0092】本発明に係る感光層には、目的を損なわない範囲で増感剤、熱重合禁止剤、熱溶解性化合物、酸素補足剤、可塑剤等の他の成分を含有せしめることは任意である。

【0093】増感剤としては、特開昭64-13140号に記載のトリアジン系化合物、特開昭64-13141号に記載の芳香族オニウム塩、芳香族ハロニウム塩、特開昭64-13143号に記載の有機過酸化物、特公昭45-37377号や米国特許3,652,275号に記載のビスイミダゾール化合物、チオール類等が挙げられる。増感剤の添加量は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物とバインダーの合計量100重量部に対して10重量部以下、好ましくは0.01～5重量部程度添加される。

【0094】熱重合防止剤としては、キノン系、フェノール系等の化合物が好ましく用いられる。例えばハイドロキノン、ピロガロール、p-メトキシフェノール、カテコール、β-ナフトール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物とバインダーの合計量100重量部に対して10重量部以下、好ましくは0.01～5重量部程度添加される。

【0095】酸素クエンチャーとしてはN,N-ジアルキルアニリン誘導体が好ましく、例えば米国特許4,772,541号の11カラム58行目～12カラム35行目に記載の化合物が挙げられる。

【0096】可塑剤としてはフタル酸エステル類、トリメリット酸エステル類、アジピン酸エステル類、その他飽和あるいは不飽和カルボン酸エステル類、枸橼酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、ステアリン酸エポキシ類、正磷酸エステル類、亜磷酸エステル類、グリコールエステル類などが挙げられる。

【0097】熱溶解性化合物としては、常温で固体であ

り、加熱時に可逆的に液体となる化合物が用いられる。前記熱溶解性物質としては、テルピネオール、メントール、1,4-シクロヘキサジオール、フェノール等のアルコール類；アセトアミド、ベンズアミド等のアミド類；クマリン、桂皮酸ベンジル等のエステル類；ジフェニルエーテル、クラウンエーテル等のエーテル類；カンファー、p-メチルアセトフェノン等のケトン類；バニリン、ジメトキシベンズアルデヒド等のアルデヒド類；ノルボルネン、スチルベン等の炭化水素類；マルガリン酸等の高級脂肪酸；エイコサノール等の高級アルコール；パルミチン酸セチル等の高級脂肪酸エステル；ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；ペヘニルアミン等の高級アミンなどに代表される単分子化合物、蜜蝋、キャンデリラワックス、パラフィンワックス、エステルワックス、モンタン蠟、カルナバワックス、アミドワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどのワックス類、エステルガム、ロジンマレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂等のロジン誘導体、フェノール樹脂、ケトン樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、テルペン系炭化水素樹脂、シクロペンタジエン樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカプロラクトン系樹脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオレフィンオキサイドなどに代表される高分子化合物などを挙げることができる。

【0098】更に、感光性層には、必要に応じて酸化防止剤、フィラー、帯電防止剤などを添加してもよい。

【0099】酸化防止剤としては、クロマン系化合物、クラマン系化合物、フェノール系化合物、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物、硫黄系化合物、燐系化合物などが挙げられ、特開昭59-182785号、同60-130735号、同61-159644号、特開平1-127387号、「11290の化学商品」（前出）、862～868頁等に記載の化合物、及び写真その他の画像記録材料に耐久性を改善するものとして公知の化合物を挙げることができる。

【0100】フィラーとしては、無機微粒子や有機樹脂粒子を挙げることができる。無機微粒子としては、シリカゲル、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、タルク、クレイ、カオリン、酸性白土、活性白土、アルミナ等を挙げることができ、有機微粒子としては、弗素樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、シリコン樹脂粒子等の樹脂粒子、帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン性界面活性剤、高分子帯電防止剤、導電性微粒子などの他、「11290の化学商品」（前出）、875～876頁などに記載の化合物も好適に用いることができる。

【0101】本発明において、感光層は単層で形成されてもよいし、2層以上の複数層で構成されてもよい。

又、複数層で構成する場合は、組成の異なる感光性層で構成してもよく、この場合は着色剤を含有しない感光層を含んでいてもよい。

【0102】感光層の厚みは0.2～10μmが好ましく、より好ましくは0.5～5μmである。

【0103】感光層は、形成成分を溶媒に分散あるいは溶解して塗工液を調製し、前記中間層上に直接積層塗布し乾燥するか、又は後述するカバーシート上に塗布し乾燥して形成される。

【0104】塗工法に用いる溶媒としては、水、アルコール類（エタノール、プロパノール等）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等）、芳香族類（トルエン、キシレン、クロロベンゼン等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）、エステル系溶剤（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、ジオキサン等）、塩素系溶剤（クロロホルム、トリクロロエチレン等）、アミド系溶剤（ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等）、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0105】塗工には、従来から公知のグラビアロールによる面順次塗別け塗布法、押出し塗布法、ワイヤーバー塗布法、ロール塗布法等を採用することができる。

光重合性組成物

バインダー樹脂（ヒドロキシエチルメタクリレート／メチルメタクリレート／ブチルアクリレート／アクリル酸＝30／50／5／15）	50重量部
モノマー（ジペンタエリスリトールヘキサクリレート）	50重量部
ラジカル発生剤（A-1）	5重量部
光熱変換材料（IR-5）	10重量部
オニウム塩（Q-1）	5重量部
メチルエチルケトン	400重量部

感光層上に、ポリビニルアルコール（日本合成化学社製：ゴーセノールGL-05）の10%水溶液を乾燥膜厚2.0μmとなるようにワイヤーバーで塗布・乾燥して保護層を設けた。得られた感光材料を遮光下で80℃・2分熱処理して評価用感光材料1とした。

【0111】（画像作成と評価）作成した感光材料を以下の条件で画像露光した。

【0112】光源：LT090MD（シャープ製、出力100mW、主波長830nm）

現像液組成

ベンジルアルコール	360重量部
ジエタノールアミン	210重量部
ペレックスNBL	180重量部
（花王製：t-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム）	
亜硫酸カリウム	90重量部
水	3000重量部

感度と保存性を以下のように評価した。

【0114】＜感度＞画像形成に必要な最低露光エネルギー（10μmの線幅が再現できる露光量）を測定した。値が小さい程、高感度である。

【0106】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0107】（支持体A及びBの作成）厚さ0.24mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）を65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂したアルミニウム板を、25℃に保たれた10%塩酸水溶液中に1分間浸漬して中和した後、水洗した。

【0108】次いで、このアルミニウム板を1.0重量%の塩酸水溶液中、25℃・100A/dm²の条件で交流電流により60秒間電解粗面化を行った後、60℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間のデスマット処理を行った。この粗面化アルミニウム板を40%磷酸溶液中で、30℃・4A/dm²の条件で6分間陽極酸化処理を行い、更に硅酸ナトリウムで封孔処理を行って支持体を作成した。

【0109】（平版印刷版用感光材料の作成）上記支持体上に、下記組成の光重合性組成物塗布液をワイヤーバーを用いて、乾燥膜厚2.0μmとなるように塗布し感光層を形成した。

【0110】

光学効率：67%

露光ビーム径：1/e²=10μm（パワー密度：85307W/cm²）

露光ピッチ：6μm

露光後の感光材料を、以下の組成の現像液中に25℃、45秒浸漬して、保護層及び未露光部の感光層を溶出したものを水洗後、乾燥して画像を得た。

【0113】

【0115】＜保存性＞55℃・20%RHに7日間保存後の感度を測定した。保存前の感度との差が少ない程、保存性が良好である。

【0116】次に感光層の組成を表1に示すように変更

した以外は感光材料1と同様に感光材料2～20を作成し、同様に画像を作成し評価した。

【0117】

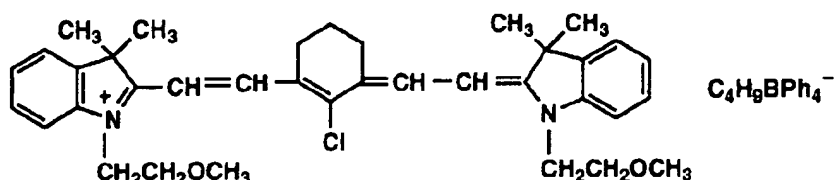
【表1】

感光材料No.	光重合 開始剤	オニウム 塩	光熱変換 素子	感度(mJ/cm ²)	
				保存前	保存後
1(本発明)	A-1	QN-1	IR-5	3.1	3.5
2(本発明)	A-1	QN-1	IR-4	2.8	3.2
3(本発明)	A-1	QN-1	IR-13	4.3	4.8
4(本発明)	A-2	QN-1	IR-5	3.3	3.7
5(本発明)	A-3	QN-1	IR-5	3.5	3.9
6(本発明)	A-4	QN-1	IR-5	7.3	7.6
7(本発明)	A-2	QN-1	IR-17	4.2	4.5
8(本発明)	A-3	QN-1	IR-18	4.8	5.1
9(本発明)	A-1	QN-2	IR-22	3.4	3.9
10(本発明)	A-2	QN-3	CB	5.2	5.4
11(本発明)	A-3	QN-16	IR-5	6.1	6.5
12(本発明)	A-1	QS-15	IR-4	6.8	7.5
13(本発明)	A-2	QI-9	IR-5	5.4	5.9
14(本発明)	A-3	QP-1	IR-5	5.9	7.1
15(本発明)	A-4	QP-10	IR-5	6.2	6.8
16(本発明)	A-2	QS-1	IR-5	6.6	7.1
17(本発明)	A-3	QS-8	IR-5	7.0	7.4
18(比較例)	A-1	—	IR-5	85	90
19(比較例)	—	QN-1	IR-5	105	110
20(比較例)	—	—	IR-C	1.1	150

【0118】

【化15】

IR—C



【0119】表の結果から、ラジカル発生剤とオニウム塩が組み合わされることにより、初めて感度が良好で保存後の変動も少ないことが解る。

【0120】

【発明の効果】本発明により、近赤外線領域に高い感度を有し、かつ保存安定性に優れた平版印刷版作成用感光材料を用いて平版印刷版を提供できた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

G 0 3 F 7/031

7/20

識別記号

5 0 5

庁内整理番号

F I

G 0 3 F 7/031

7/20

技術表示箇所

5 0 5